ÜBER EIN
NEUES ORGANISCHES RADIKAL.

FRITZ FRANKFURTER

ÜBER EIN
NEUES ORGANISCHES RADIKAL

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

ACAD.
LUDWIG MAX.
BIBL.

VORGELEGT

AM 26. JUNI 1914

VON

FRITZ FRANKFURTER
AUS FRANKFURT a/M.

MÜNCHEN
DRUCK VON H. KUTZNER
1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0147

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Sie entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen, stets hilfsbereiten Leitung von

Herrn Privatdozent Dr. Rudolf Pummerer.

Ihm spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und ergebensten Dank aus. Ferner danke ich

Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor
Dr. A. von Baeyer

für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil:

Kapitel I. Die Oxydation von β-Binaphthol zu Oxy-binaphthylen-oxyd 14

Kapitel II. Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd:

1. Chinhydron aus Dehydrokörper und Oxy-binaphthylen-oxyd 17
2. Darstellung von Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd:
   a) Methode mit Ferricyankalium 19
   b) Methode mit Dehydro-indigo 20
3. Dissoziationserscheinungen 21

Kapitel III. Die Reaktionen des Radikals u. seine Konstitution:

1. Verhalten gegenüber Sauerstoff 25
2. Verhalten gegen Halogene 28
3. Spaltung durch Säuren 29
4. Selbstzersetzung des Radikals 31
5. Verhalten gegen Hydrochinon und andere Reduktionsmittel 32

Schlussbetrachtung 36

Experimenteller Teil:

I. Oxy-binaphthylen-oxyd 38
II. Chinhydron aus Dehydrokörper u. Oxy-binaphthylen-oxyd 42
III. Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd 44
IV. Binaphthylen-dioxyd 52

Einleitung.

Die Entwicklung der Chemie in den letzten 40 Jahren hat mit der Lehre von der konstanten Valenz der Grundstoffe gründlich aufgeräumt. Man hat erkannt, dass die Elemente häufig nicht nur in ihrer Maximalvalenz, sondern auch in mancher geringeren Wertigkeit wirken. Dass dies in jeder niedrigeren Valenzzahl unter gewissen Umständen möglich sein dürfte, wird man heute kaum mehr ernstlich bestreiten können. In der anorganischen Chemie ist ja der Wechsel der Valenz eine häufige, schon lange bekannte Erscheinung. Manche Elemente, wie z. B. Chrom, Mangan und Vanadin zeigen eine ungeheure Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse. Bei anderen Grundstoffen hat es lange Zeit gedauert, bis man gewisse Valenzstufen gefunden hat. Beim Platin beispielsweise haben sich erst kürzlich die Existenzbedingungen des Monochlorids ermitteln lassen.[1]) Der Einwand, dass dem Calomel, dem Eisenchlorür und Aluminiumchlorid die dimolekularen Formeln zukommen könnten, ist längst durch Molekulargewichtsbestimmungen widerlegt.

Am längsten hat sich das Gesetz von der konstanten Valenz in der organischen Chemie erhalten. Besonders

[1]) L. Wöhler und S. Streicher, Ber. 46, 1591 (1913).

von Kékulé eifrig verfochten, war es hier gerade die stets zugrundegelegte Tetravalenz des Kohlenstoffs, aus der die ganze Strukturchemie sich entwickelt hat. Bis vor nicht allzulanger Zeit waren das Kohlenoxyd, die Blausäure und die Isonitrile die einzigen Ausnahmen von der Regel.

Einen entscheidenden Umschwung brachte die Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg, eines Radikals, in dem dieser Forscher dreiwertigen Kohlenstoff annahm. Hauptsächlich berechtigte ihn dazu das ungesättigte Verhalten des Kohlenwasserstoffs, inbesonders gegenüber Sauerstoff, mit dem er augenblicklich Triphenylmethylperoxyd bildet. Aber eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte, die auf eine fast vollkommene Polymerisation zu Hexaphenyläthan schliessen liessen. So wurde Gomberg in Bezug auf seine erste Behauptung wieder wankend. Eine Reihe von Formeln wurden für den neuen Körper vorgeschlagen; besonders eine dimolekulare, chinoide von Jacobson fand viel Anklang, und zu ihr bekannte sich auch schliesslich Gomberg.

Einen weiteren Fortschritt bedeutete es, als Schmidlin fand, dass der Kohlenwasserstoff in 2 Modifikationen, in einer farblosen und einer gelben existiert. Aber auch er war der Ansicht, dass dieser Übergang in einer chinoiden Umlagerung begründet sei.

Die endgültige Lösung des Triphenylmethylproblems im Sinne der ersten Gomberg'schen Auffassung brachten die schönen Arbeiten von Schlenk. Dieser Forscher ging von dem Grundgedanken aus, dass die zunehmende Belastung des Zentralkohlenstoffatoms mit aromatischen

Resten die Dissoziation der Äthanbindung der Hexaarylāthane vergrössere. In der Tat zeigte es sich, dass das Diphenyl-monobiphenyl-methyl in 1,5-4 prozentiger Lösung nur zu ca. 10% dissoziiert ist, also dem Triphenylmethyl noch nahe steht. Dagegen ergab das Dibiphenyl-monophenyl-methyl in 1,5 prozentiger Lösung eine Dissoziation von 80%, während das Tribiphenylmethyl sich in Lösung als vollkommen monomolekular erwies. Eine noch grössere Wirkung als die Biphenylgruppe übt die Naphthylgruppe auf die Dissoziation aus. So ist beispielsweise das Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-methyl in 1-3 prozentiger benzolischer Lösung vollkommen dissoziiert. Auch in dem Phenyl-xanthyl und dem Phenylanthronyl fand Schlenk noch 2 Körper, die weitgehend dissoziiert sind, der erstere in 1—2 prozentiger Benzollösung zu 82%, der letztere in 1,5 prozentiger Lösung zu 33%. J. Piccard [1]) wandte das Massenwirkungsgesetz auf Triphenylmethyllösungen an. In Übereinstimmung mit der Theorie bewies er auf colorimetrischem Wege die Zunahme der Dissoziation mit der Verdünnung.

Eine weitere Klasse von Körpern mit dreiwertigem Kohlenstoff, die recht verbreitet zu sein scheint, wurde neuerdings von Schlenk in den Metallketylen [2]) entdeckt. Auf die Beobachtungen E. Beckmanns und Th. Pauls [3]) zurückgreifend, konnte er gefärbte Verbindungen von ungeheuer ungesättigtem Charakter erhalten. In diesen Metallketylen zeigt es sich, dass der Ersatz von Phenyl durch die OK-gruppe den ungesättigten Charakter besonders gegenüber Sauerstoff noch bedeutend verstärkt.

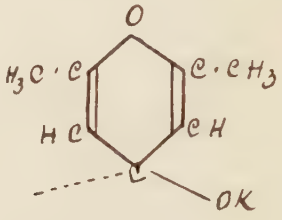
---

[1]) A. 381, 347 (1911).

[2]) W. Schlenk und A. Thal, B. 46, 2840 (1913).

[3]) A. 266, 23 (1891).

So ist z. B. das Dimethylpyronkalium ein leuchtend zinnoberrotes Pulver, das an der Luft verglimmt. Die Entdeckung des Triphenylmethyls hat nicht nur zur Er-



forschung der Chemie des dreiwertigen Kohlenstoffs geführt, sondern das Radikalproblem ist auch auf andere Elemente ausgedehnt worden. Der Stickstoff, der ja im NO zweiwertig ist, trat in organischen Verbindungen immer nur drei- und fünfwertig auf. Wieland suchte nun in seinen Arbeiten über die Tetraarylhydrazine zu ergründen, wie weit der Einfluss von Phenylgruppen beim Hydrazin in Bezug auf die Dissoziation dem bei den Hexaaryläthanen analog ist. In der Tat war es ihm möglich, eine Dissoziation und damit die Existenz von zweiwertigen Diarylstickstoff festzustellen. [1])

Im Nachfolgenden soll über ein neues organisches Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff berichtet werden, das sich aber von allen bisher beschriebenen Körpern dieser Klasse sehr beträchtlich unterscheidet. Abgesehen davon, dass die Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs hier durch eine benachbarte Ketogruppe wesentlich modifiziert sind, reagiert die Substanz wahrscheinlich auch tautomer als Radikal mit einwertigem Sauerstoff (Aroxyl). Bei dem eingangs geschilderten Stand der

[1]) Wieland und Lecher, B. 45, 2600 (1912).

Valenzlehre liegt diese Annahme durchaus im Bereich der Möglichkeit. Der Sauerstoff kommt ja nicht ausschliesslich zweiwertig vor, sondern in den Oxoniumverbindungen haben wir eine grosse Klasse von Körpern, in denen er als vierwertiges Element wirkt. Auch das Auftreten von einwertigem Sauerstoff hat Wieland bereits in Erwägung gezogen, als es sich darum handelte, die eigentümliche Zersetzung des Triphenyl-methyl-peroxyds zu erklären.[1])

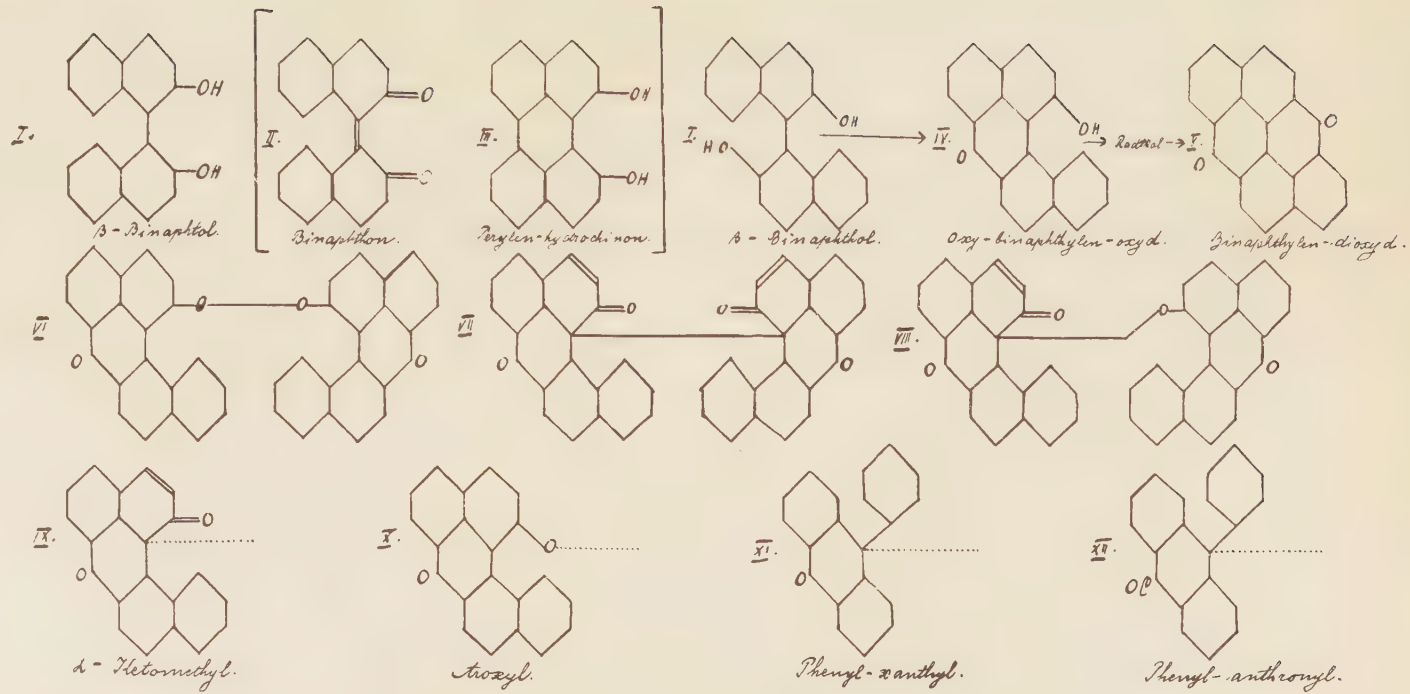
[1]) B. 44, 2550 (1911).

Theoretischer Teil.

I. Die Oxydation von β-Binaphtol zu Oxy-binaphthylen-oxyd.

Oxydiert man β-Binaphthol in trockener benzolischer Lösung mit der berechneten Menge (1 Mol.) Silberoxyd, so färbt sich die Lösung fast augenblicklich rotviolett und geht bei längerem Kochen in Rotbraun über. Beim Abkühlen tritt eine bedeutende Farbaufhellung zu Hellbraun ein, während beim Erwärmen die ursprüngliche Nüance wiederkehrt. Bei der tiefen Färbung der Lösung war es wohl gerechtfertigt, an ein Chinon zu denken. Das Silberoxyd hätte das β-Binaphthol zum entsprechenden Binaphthon (II) oxydieren können, das Bünzly und Decker[1]) schon vergeblich gesucht hatten. Auch die vorher erwähnte Farberscheinung hätte sich durch die Annahme erklären lassen, dass das vermutete Chinon in 2 Formen existiere, nämlich in der warmen stark gefärbten Lösung als Chinon, hingegen in der hellbraunen als farblose Peroxydform. Dieses Binaphthon müsste bei der Reduktion β-Binaphthol zurückliefern. Ich erhielt jedoch mit den verschiedensten Reduktionsmitteln, auch mit einem

[1]) B. 38, 3268 (1905).


I.
OH
OH
β - Binaphtol.
II.
O
O
Binaphthon.
III.
OH
OH
Perylen-hydrochinon.
I.
HO
OH
β - Binaphthol.
IV.
O
OH
Oxy-binaphthylen-oxyd.
Reduct.
V.
O
O
Binaphthylen-dioxyd.
VI
O
O
O
O
VII
O
O
O
VIII.
O
O
O
IX.
O
O
α - Ketomethyl.
X.
O
O
Oxyl.
XI.
O
Phenyl-xanthyl.
XII.
O
Phenyl-anthronyl.

indifferenten wie Platin und Wasserstoff in Benzol, immer eine gelbe Lösung, die kein β-Binaphthol enthielt, sondern einen gelben, ziemlich schwer in Alkali löslichen, etwas luftempfindlichen Körper, der in Lösung stark blaugrün fluoresciert und dadurch sowie durch seine Farbe an das von Scholl entdeckte Perylen[1]) erinnert. Es war also zu erwägen, ob nicht eine Kernkondensation eingetreten, der braune Körper als Perylenchinon aufzufassen, das zu dem gelben Perylenhydrochinon (III) reduziert worden sei; dagegen sprach allerdings schon die geringe Luftempfindlichkeit der Substanz sowie ihre leichte Löslichkeit in den gewöhnlichen Solvenzien. Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann entsteht ferner nur ein Monobenzoylderivat, auch die Natriumbestimmung deutete auf ein Mononatriumsalz hin, und selbst bei mehrstündigem Kochen mit überschüssigem Natriummethylat und Jodmethyl entsteht nur ein Monomethyläther. Einen weiteren Beweis, dass kein Perylenderivat vorlag, lieferte die Zinkstaubdestillation. Dabei entsteht keine Spur Perylen, vielmehr wirkt der Zinkstaub dehydrierend unter Bildung einer goldgelben, alkaliunlöslichen Substanz. Diese enthält 2 Atome Sauerstoff, ist aber gegen Reduktionsmittel ausserordentlich beständig. Sie destilliert nicht nur unzersetzt über Zinkstaub, sondern lässt sich auch in Eisessiglösung stundenlang mit Zinn und Salzsäure kochen ohne jegliche Veränderung. Aus dieser enormen Beständigkeit gegen Reduktionsmittel ist sicher zu schliessen, dass die Verbindung den Sauerstoff in rein aromatischer Bindung enthält. Sie ist mit Binaphthylen-dioxyd (V) identisch, das Bünzly und Decker[2]) aus einem anderen

[1]) R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, Bd. 43, 2202, (1910).

[2]) a. a. O.

unaufgeklärten Oxydationsprodukt des β-Binaphthols durch Sublimieren erhalten hatten.

Diese Substanz ist das Endprodukt bei der Oxydation des β-Binaphthols und entsteht immer, wenn man dieses oder das gelbe Phenol mit einem Überschuss von Oxydationsmitteln behandelt unter Zwischenbildung des Radikals. Man stellt das Dioxyd am besten durch Kochen von β-Binaphthol mit einem Überschuss von Silberoxyd in Benzollösung dar. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geht das Oxy-binaphthylen-oxyd in ein hochchloriertes Binaphthylen-dioxyd über, dessen Zusammensetzung nicht einheitlich zu sein scheint.

Durch längeres Erhitzen von β-Binaphthol mit viel Silberoxyd (5 Mol.) wurde ein roter, verküpbarer Körper erhalten, in dem wahrscheinlich ein hochkondensiertes Chinon vorliegt.

II. Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

1. Chinhydron aus Dehydrokörper und Oxy-binaphthylen-oxyd.

Aus der braunroten Benzollösung, die bei der Oxydation von β-Binaphthol mit Silberoxyd entsteht, erhält man beim Konzentrieren braunschwarze metallglänzende Prismen eines Chinhydrons (Titration siehe unten) vom Schmelzpunkt 161°. Dieses entsteht ebenfalls durch Oxydation des Oxy-binaphthylen-oxyds und liefert dieses bei der Reduktion quantitativ zurück. Da sicher das Derivat eines einwertigen Phenols vorliegt, ist in erster Linie an das Chinhydron eines aromatischen Peroxyds der Formel VI zu denken.

So erklärt sich ohne weiteres die leichte Reduzierbarkeit zum gelben Phenol, durch die sich der vorliegende Körper von den bisher ausschliesslich bekannten kernkondensierten Oxydationsprodukten einwertiger Phenole unterscheidet.

Auch die beobachtete Oxydation von Hydrochinon zu Chinon und der Übergang des braunen Zwischenprodukts in Binaphthylen-dioxyd finden so eine gute Erklärung. Andere Eigenschaften des dem Chinhydron zugrunde liegenden Körpers lassen sich allerdings schwer mit der Peroxydformel vereinen. Insbesonders die Addition von Sauerstoff wird durch die Äthanformel VII viel besser verständlich, und auch die unsymmetrische Formel eines Chinoläthers (VIII) ist in Betracht zu ziehen. Um deshalb einer späteren definitiven Entscheidung nicht vorzugreifen, bezeichne ich die dem Chinhydron zugrunde liegende Substanz als Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd. Der Gehalt des Chinhydrons an Dehydrokörper wurde titrimetrisch bestimmt. Die braunroten Lösungen werden durch Hydrochinon sowohl wie von Äther-Salzsäure entfärbt, so dass ich mit $^1/_{10}$-n-Lösungen dieser Reagenzien Titrationen ausführte, die sich mit Hilfe einer übertitrierten Vergleichslösung bis auf wenige Tropfen scharf anstellen lassen. Dabei ergab sich, wenn man annimmt, dass ein Mol. Dehydrokörper ein Mol. des Reagens verbraucht, nur ein Gehalt von 40 % Dehydrokörper. Wenn man ferner in Betracht zieht, dass bei späteren Titrationen des reinen Dehydrokörpers die Anwesenheit von Oxy-binaphthylen-oxyd sich niemals als schädlich erwies, so ist die Annahme wohl gerechtfertigt, dass ein Chinhydron des Dehydrokörpers mit 3 Molekülen Oxy-binaphthylen-oxyd vorliegt. In der Tat gibt der Körper beim Kochen mit Natronlauge Oxy-binaphthylen-oxyd ab, ferner habe ich ihn aus reinem

Dehydrokörper durch Zugabe von Oxykörper in Benzollösung synthetisch darstellen können.

2. Darstellung von Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

a) Methode mit Ferricyankalium.

Die Reindarstellung des Dehydrokörpers gelang erst mit Hilfe der Ferricyankalium-Methode nach der Erkenntnis, dass die Substanz gegen Säure und Licht ausserordentlich empfindlich ist. Oxydiert man eine schwach alkalische Lösung des gelben Oxy-binaphthylen-oxyds mit der äquimolekularen Menge Ferricyankalium bei 0°, so fällt ein tief violetter Niederschlag aus, der mit wenig Äther geschüttelt hell gelbbraun wird und dann in Äther sehr schwer löslich ist. Nimmt man aber sofort in viel Äther auf und engt die kurz getrocknete Lösung unter Lichtausschluss ein, so kristallisiert der reine Dehydrokörper in gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 149° aus. Die intensiv gelbe Farbe der Verbindung entspricht durchaus den am Sauerstoff substituierten Derivaten des Oxybinaphthylen-oxyds (Benzoylderivat, Methyläther). Analysenreines Material ist nur sehr schwierig zu erhalten, denn wenn man nur ein wenig zu weit einengt, dann scheinen sich Substanzen mit geringerem Kohlenstoffgehalt zugleich mit dem Dehydrokörper auszuscheiden, sodass C-Bestimmungen leicht um 1—1,5% zu niedrig ausfallen, selbst wenn man, wie es bei der Verbindung nötig ist, unter den schärfsten Bedingungen verbrennt. Glücklicherweise gehen die Ergebnisse der Titration Hand in Hand mit den Analysenresultaten, so dass man darin ein Kriterium für die relative Reinheit der einzelnen Sub-

stanzproben hat. Das beste Produkt verbrauchte bei der Titration in Benzol 97,4 % der berechneten Menge an Hydrochinon und ergab bei der Elementaranalyse einen um 0,41 % zu niedrigen Kohlenstoffwert.

b) Methode mit Dehydro-indigo.

Diese Methode eignet sich nur dazu, Lösungen des reinen Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds darzustellen. Man erhält sie durch die Wechselwirkung von 2 Mol. Oxy-binaphthylen-oxyd mit 1 Mol. Dehydro-indigo. Dabei scheidet sich die berechnete Menge an Indigo aus der gekühlten Benzollösung aus; dies ist auch der Fall, wenn man mit einem Überschuss des Oxydationsmittels arbeitet. Die Menge des abgeschiedenen Indigos entspricht genau der Abgabe von je 1 Atom Wasserstoff durch 1 Mol. des Oxykörpers. Sehr gut lässt sich diese glatte Umsetzung dazu benutzen, das Molekulargewicht des Dehydrokörpers indirekt zu bestimmen. Man kann diese Reaktion nämlich mit äquimolekularen Mengen im Molekulargewichtsapparat vor sich gehen lassen. Der Indigo scheidet als unlöslich aus und beeinträchtigt die Bestimmung in keiner Weise. Das Filtrat vom Indigo verbrauchte in einem solchen Falle 93,5 % der berechneten Menge an Hydrochinon.

0,2073 gr Oxy-binaphthylen-oxyd wurden in wenig Benzol gelöst und zu einer gekühlten Benzollösung (500 ccm) eines Überschusses von Dehydro-indigo zugetropft. Der sofort abgeschiedene Indigo wurde nach 5 Minuten abgesaugt und wog nach dem Trocknen 0,1015 gr (Ber. 0,0956 gr). Um dieses Resultat auch durch eine Rücktitration zu kontrollieren, habe ich 0,1627 gr Oxy-oxyd (2 Mol.) mit 0,0745 gr Dehydroindigo (1 Mol.) in gekühltem Benzol umgesetzt. Das Filtrat verbrauchte

bei der Titration mit $^1/_{10}$-n-Hydrochinonlösung 0,029 gr Hydrochinon (ber. 0,031 gr).

3. Dissoziationserscheinungen.

Das auffällige Verhalten des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds gegen Lösungsmittel weist darauf hin, dass hier ähnlich wie bei den Hexaaryläthanen und Tetraarylhydrazinen die Dissoziation eines Doppelmoleküls in 2 Radikale vor sich geht. Der Dehydrokörper löst sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe. Ligroin löst bräunlichgelb, dann folgen mit immer tieferer Lösungsfarbe Äther, Benzol, Nitrobenzol und Chloroform, welch letzteres rein rotviolette Lösungen liefert. Verdünnt man die kalten, rötlichbraunen Benzollösungen immer weiter im Colorimeter, so tritt unter allmählicher Farbvertiefung zu Violett schliesslich totale Dissoziation ein (J. Piccards colorimetrisches Verdünnungsgesetz)[1]. Solche total dissoziierte Lösungen lassen sich durch einen Erhitzungsversuch von konzentrierteren unterscheiden; während diese beim Erwärmen undurchsichtig violett werden, zeigen jene keine Farbvertiefung. Weiterhin wurde die Dissoziation durch mehrere Molekulargewichtsbestimmungen zahlenmässig nachgewiesen. Diese wurden sowohl direkt mit nach der Ferricyankalium-Methode dargestellten Substanzen ausgeführt als auch indirekt durch Darstellung des Dehydrokörpers im Molekulargewichtsapparat selbst aus Oxy-binaphthylen-oxyd und Dehydroindigo. Alle diese Bestimmungen lieferten das zu erwartende Resultat. Während der dimolekulare Dehydro-

[1]) A. 381, 347 (1911).

körper 566 liefern sollte, ergaben sich in Benzol bezw. Nitrobenzol je nach der Konzentration die Molekulargewichtswerte 488, 410 bezw. 467, 437, 378. Daraus folgt mit Sicherheit, dass in der verdünnten (ca. 0,25 prozentigen) Nitrobenzollösung 50% der Substanz in dissoziiertem Zustand vorhanden waren. Gegen die Hexaaryläthane zeigt meine Verbindung darin einen Unterschied, dass der Dissoziationsgrad stark vom Lösungsmittel abhängig ist und sich aus der Lösungsfarbe abschätzen lässt.

Der Einwand, dass es sich bei dem Dehydrokörper um eine Dissoziation in Jonen handeln könnte, wird dadurch hinfällig, dass die Nitrobenzollösung keine messbare Leitfähigkeit zeigt; es liegt also sicher eine Dissoziation in Radikale vor.

Die Dissoziationsverhältnisse wurden im Colorimeter genauer untersucht. Bisher war noch nichts über den Einfluss indifferenter Mittel auf die Dissoziation eines Doppelmoleküls in 2 Radikale bekannt. Hier ist nicht, wie bei der Dissoziation in Jonen, eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstante zu finden. Ich habe folgende Lösungsmittel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Chloroform	Nitrobenzol	Benzol	Xylol	Äther
$\varepsilon = 5$	$\varepsilon = 36$	$\varepsilon = 2{,}29$	$\varepsilon = 2{,}35$	$\varepsilon = 4{,}35$

Dabei ergaben sich folgende Resultate: Chloroform dissoziiert am stärksten; Lösungen, die 560 mgr Dehydrokörper im Liter enthalten, sind vollkommen in Radikale gespalten, wahrscheinlich auch noch bedeutend konzentriertere, die aber wegen der intensiven Farbe im Colorimeter nicht mehr untersucht werden konnten. Auch in Nitrobenzol herrscht starke Dissoziation. In Benzol und Xylol ist die

Dissoziation ungefähr gleich, aber schwächer als in den vorher genannten Lösungsmitteln; in beiden wird fast vollkommene Dissoziation erreicht, wenn ca. 28 mgr Dehydrokörper im Liter gelöst sind. Bei Äther tritt dieser Zustand ein, bei ca. 21 mgr Dehydrokörper im Liter; noch schwächer dissoziirt Hexan.

Alle Lösungen des Radikals zeigen intensiv blaue Fluoreszenz und ein charakteristisches Bandenspektrum (ein stärkeres, noch bei grösster Verdünnung sichtbares Band bei λ 515—55 μ μ, ein bedeutend schwächeres bei λ 590—500 μ μ), das an die Absorptionsspektren der Triarymethyle[1]) erinnert.

Das Dissoziationsphänomen des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds weicht insofern von dem des Hexaphenyläthans ab, dass es nicht zeitlich verfolgbar ist: die Lösungen zeigen vom ersten Augenblick an Radikalfarbe, und es ist nicht gelungen, eine Reaktion zu finden, die rasch genug verläuft, dass es möglich gewesen wäre, die in den Lösungen vorhandene monomere Form in Gegenwart der dimolekularen z. B. wegzutitrieren, bevor erneute Dissoziation des undissoziierten Restes in Radikale eintritt.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, den Dehydrokörper direkt aus β-Binapthol durch Oxydation mit Ferricyankalium (3 Mol.) darzustellen. Dabei wurden Substanzen erhalten, die fast immer braungelb waren und das Dissoziationsphänomen zeigten, aber bei der Titration mit Hydrochinon stets niedrige Werte lieferten. In einem einzigen Falle erhielt ich bei dieser Methode durch freiwillige Kristallisation aus der Ätherlösung ein fast farbloses Produkt, in dem vielleicht die reine Äthanform des

[1]) K. H. Meyer und H. Wieland Bd. 44, 2557 (1912).

sonst intensiv gelbbraunen Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds vorlag. Das Präparat verbrauchte bei der Titration 94 % der Theorie an Hydrochinon. Zum Unterschied von allen übrigen Produkten löste es sich spielend und vollkommen farblos in kaltem Benzol auf, wie wiederholt festgestellt wurde. Die farblose Lösung wurde im Laufe ungefähr einer halben Minute auch unter Lichtausschluss tief braunrot, zeigte also das zeitlich verfolgbare Dissoziationsphänomen. Die braunrote Lösung war dann optisch und chemisch mit den sonst erhaltenen Lösungen identisch.

III. Die Reaktionen des Radikals und seine Konstitution.

Aus dem Vorstehenden geht klar hervor, dass das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd, für das 3 Formeln zur Diskussion gestellt wurden, (VI, VII, VIII) in indifferenten Lösungsmitteln weitgehend in Radikale gespalten ist. Welches ist nun die Konstitution des entstehenden Radikals? Bei der Dissoziation des Äthans entsteht ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, ein α-Ketomethyl (IX), während bei der Dissoziation des Peroxydes (VI) sowohl wie bei der des Chinoläthers (VIII) ein aromatisches Radikal mit einwertigem Sauerstoff, ein Aroxyl (X) auftreten könnte.

Die beobachteten Reaktionen machen die Existenz beider Radikale wahrscheinlich. Sicher bewiesen ist das α-Ketomethyl durch die Addition von Sauerstoff; letzteres Radikal steht einerseits als Derivat des β-Pheno-naphthoxanthons dem Phenyl-xanthyl [1]) (XI) nahe, andererseits als

[1]) Gomberg, A. 370, 158 (1909); Schlenk, A. 394, 186 (1912).

Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, die eine Ketogruppe enthält, dem Phenyl-anthronyl [1]) (XII).

1. Verhalten gegenüber Sauerstoff.

Die hervorstechendste Eigenschaft, durch die sich das Radikal von den Triarymethylen unterscheidet, ist seine auffallende Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff. Man kann eine benzolische Lösung des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds in einem weiten Reagensglas etwa 10 mal mit Luft tüchtig durchschütteln, ohne dass die geringste Farbaufhellung zu beobachten ist. Beim Hexaphenyläthan, bei dem doch die Dissoziation viel geringer ist, tritt dabei sofortige Bildung von Triphenylmethyl-peroxyd ein. Daher ist es auch bei der Darstellung meiner Verbindung nicht nötig, die Luft auszuschliessen; die in Kohlensäure-Atmosphäre dargestellten Präparate sind mit den in Luft erhaltenen vollkommen identisch. Dass eine Addition von Sauerstoff stattfindet, zeigt sich, wenn man in nicht zu verdünnte Benzollösungen vergleichend Sauerstoff und Stickstoff einleitet. Nach etwa 10 Minuten ist die Sauerstoffprobe schon merklich heller geworden; war die Lösung konzentriert, so scheidet sich ein hellockergelbes Peroxyd ab, das durch Addition eines Moleküls Sauerstoff in normaler Weise entstanden ist. Diese Verbindung ist in Lösung ziemlich unbeständig, in der Kälte bildet sie langsam geringe Mengen Radikal zurück, mehr beim Erwärmen in Benzol oder besonders Amylalkohol. Schüttelt man eine verdünnte Benzollösung des Radikals mit Sauerstoff, bis ungefähr die berechnete Menge verbraucht ist und titriert dann mit einigen Tropfen

[1]) Liebermann, B. 37, 3340 (1904); Schlenk, A. 394, 191 (1912).

Hydrochinon auf Hellgelb, so tritt bei Lichtausschluss schon nach einigen Minuten wieder Radikalfarbe auf. Titriert man nun wieder auf Hellgelb usw., so lässt sich das Spiel mehrmals wiederholen. Um zu prüfen, ob diese Rückbildung von Radikal von der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs abhängig ist, habe ich eine durch Sauerstoff aufgehellte Lösung in 2 gleiche Hälften geteilt und die eine evakuiert. Dabei war kein Unterschied zwischen beiden zu bemerken. Hier handelt es sich also nicht um eine Dissoziation in 2 Moleküle Ketomethyl und O_2, vielmehr scheint sich der Sauerstoff ganz auf die eine Molekülhälfte zu werfen, wobei der Sechsring, der die Ketogruppe enthält, aufgespalten wird. Als ich den Sauerstoff bei 40° auf die Benzollösung des Radikals einwirken liess, erhielt ich einen in langen, verfilzten Nadeln kristallisierenden weissen, hochschmelzenden Körper, der kein Ausgangsmaterial mehr regeneriert. Beim Erwärmen mit Natronlauge liefert er eine Säure und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt er eine nur schwach grünliche Fluoreszenz ähnlich wie das β-Pheno-naphthoxanthon[1]), von dem er sich möglicherweise ableitet. Bei der Analyse des Peroxyds erhielt ich stets viel zu niedrige Kohlenstoffwerte, was auf Beimengung eines sauerstoffreicheren Körpers hindeutet. Wenn man in total dissoziierte Lösungen des Radikals vergleichend Sauerstoff und Stickstoff einleitet, müsste gerade hier die Aufhellung besonders augenfällig werden. Tatsächlich beobachtet man die gleichmässige Aufhellung beider Proben, sodass man vermuten könnte, es werde kein Sauerstoff addiert. Bei quantitativem Arbeiten lässt sich jedoch eine Sauerstoffabsorption feststellen. Die erste Beobachtung ist so zu

[1]) St. v. Kostanecki, B. 25, 1643 (1892).

deuten, dass sich die messbare Sauerstoffabsorption und die Rückbildung des Radikals in der Weise kompensieren, dass zufällig die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung in Stickstoff-Atmosphäre resultiert. Die Rückbildung von Radikal aus dem gelösten Peroxyd ist auch die Ursache, warum die Aufnahme von Sauerstoff beim berechneten Volumen nicht gänzlich aufhört.

Bringt man das Peroxyd in Kohlensäure-Atmosphäre in ein auf 120° vorgewärmtes Bad und schaltet ein Azotometer dahinter, so entsteht beim Schmelzen des Peroxyds ein messbares Gasvolumen, das als Sauerstoff identifiziert wurde. Die Zersetzung verläuft jedoch keineswegs glatt, denn kaum $^1/_7$ der für ein Mol. O_2 berechneten Sauerstoffmenge wurde entwickelt. Bei demselben Versuch mit Triphenylmethyl-peroxyd, das in ein auf 250° vorgewärmtes Bad gebracht wurde, war keinerlei Gasentwicklung zu beobachten, was nach den Versuchen von Wieland auch kaum zu erwarten war.[1]) Die dort eintretenden Umsetzungen erklärt dieser Forscher durch eine Dissoziation des Peroxyds an der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung und die Zersetzung eines intermediär auftretenden hypothetischen Radikals mit einwertigem Sauerstoff.

In meinem Falle ist gerade die leichte Lösbarkeit der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung bemerkenswert.

Durch die Bildung eines Peroxyds ist die Existenz des α-Ketomethyls sicher bewiesen. Ganz auffallend ist für eine Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff allerdings die ungewöhnliche Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff. Diese ist wohl auf den Einfluss der unmittelbar mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen elektronega-

[1]) B. 44, 2550 (1911).

tiven Ketogruppe zurückzuführen, denn Phenyl-anthronyl (XII) verhält sich durchaus normal, ebenso Benzil-kalium[1]), wo die positive OK-Gruppe offenbar den Einfluss der benachbarten Ketogruppe wieder ausgleicht.

2. Verhalten gegen Halogene.

Während Triphenylmethyl mit Halogenen augenblicklich in Reaktion tritt, zeigt sich bei meinem Radikal ebenso wie gegenüber Sauerstoff auch hier eine gewisse Trägheit. Mit Jod tritt es in Benzollösung nicht lebhaft in Reaktion, selbst bei einem grossen Überschuss des Halogens bleibt das Bandenspektrum des Radikals erhalten; in Ätherlösung tritt dagegen Reaktion ein. Triphenylmethyljodid, das nach Gomberg sauerstoff-empfindlich ist, scheint ja auch bereits spurenweise in Triphenyl-methyl und Jod zu dissoziieren. Chlor und Brom gegenüber zeigt sich mein Radikal etwas reaktionsfähiger, diese reagieren zwar auch nicht momentan, entfärben aber doch die Lösungen des Radikals im Laufe mehrerer Sekunden unter Bildung äusserst labiler Halogenverbindungen In Lösung sich selbst überlassen, zersetzen sie sich sehr rasch unter Bildung von Binaphthylen-dioxyd. Ähnlich wie die Xanthyl-halogenide lassen sie sich durch Zusatz von Metallsalzen (Quecksilberchlorid, Zinntetrachlorid) als violette, wohl chinöide Oxoniumhalogenid-Doppelsalze abscheiden. Die Halogenverbindungen reagieren sehr rasch mit Wasser, Aminen und Phenolen; mit Oxybinaphthylenoxyd reagieren sie sofort unter Bildung von Dehydro-oxybinaphthylen-oxyd, wenn man den austretenden Halogen-

[1]) W. Schlenk und A. Thal, B. 46, 2850 (1913).

wasserstoff durch basische Mittel wie Pyridin oder Kalk bindet. Die Bromverbindung liefert in Benzollösung mit Zinkstaub oder Kupferpulver, sowie beim Durchschütteln mit einer wässrigen Lösung von Thiosulfat, Jodkalium oder sogar Soda einen Teil des Radikals zurück. Das Halogen zeichnet sich also in diesen Verbindungen durch eine aussergewöhnliche Reaktionsfähigkeit aus, die für Kohlenstoffhalogenide ganz auffallend ist.

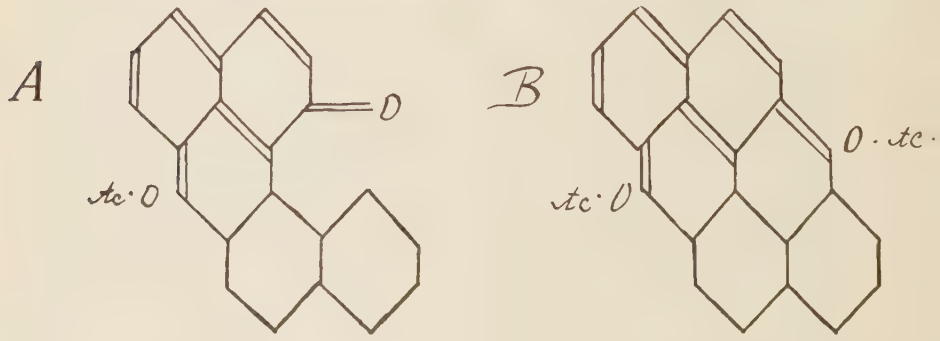
3. Spaltung durch Säuren.

Bei der Darstellung des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds wurde bereits erwähnt, dass der Körper ausserordentlich empfindlich gegen Säuren ist. Ich habe dies Verhalten dazu benutzt, um den Gehalt des Chinhydrons an Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd durch Titration mit Äther-Salzsäure zu bestimmen. Dabei entsteht Chlormethan neben Oxyoxyd. Da aber das erstere sehr unbeständig ist, waren die dabei erhaltenen Werte viel weniger scharf als die bei der Titration mit n/10-Hydrochinonlösung erhaltenen. Gibt man nach der Titration einige Tropfen Pyridin zu der durch $^{n}/_{10}$-Äther-Salzsäurelösung entfärbten Flüssigkeit, so tritt wieder Radikalfarbe auf; aber bei nochmaliger Titration mit $^{1}/_{10}$-n-Hydrochinonlösung zeigt sich, dass nur etwa 40% des Radikals zurückgebildet werden. Wie Schlenk[1]) beim Diphenyl-monobiphenyl-methyl festgestellt hat, reagiert die Verbindung im Lauf einiger Stunden mit Chlorwasserstoff unter Bildung des zugehörigen Chlormethans und Methans; diese Reaktion ist durch Lichtwirkung umkehrbar, wobei ein Gleichgewicht erreicht wird, das sehr zugunsten des Radikals liegt. Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist,

[1]) Schlenk und Herzenstein, B. 43, 35—44 (1910).

weicht die Geschwindigkeit der Spaltung sowie die Rückbildung des Radikals in meinem Falle von den Erfahrungen bei den Hexaaryläthanen sehr bedeutend ab.

Auch durch Sauerstoffsäuren wird das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd gespalten. Lässt man z. B. Schwefelsäure, Trichloressigsäure, Ameisensäure, Überchlorsäure in feuchten Solvenzien auf die Lösung des Radikals einwirken, so tritt Entfärbung zu Gelb ein, aus diesen Lösungen wird jedoch durch Pyridin kein Radikal regeneriert. In trockenen Lösungsmitteln erzeugen die vorher genannten Säuren eine violette Färbung, die wohl von der Bildung chinoider Oxoniumsalze herrührt. Das überchlorsaure Salz fällt direkt aus. Die Lösung in Ameisensäure zeigt ein breites Absorptionsband bei 560—590 und wird auf Zusatz von Reduktionsmitteln gelb unter Bildung von Oxy-binaphthylen-oxyd. Die Analogie dieser chinoiden Salze mit den Xanthylsalzen (Gomberg A. 376, 183; 1910) ist weitgehend. Dort sind die einfachen Halogenide farblos, werden aber durch überschüssige Säure oder Metallsalze in chinoide farbige Salze verwandelt. Bei den Sauerstoffsäuren sind nur die letzteren existenzfähig. Hier sind die Halogenide gelb, werden zwar nicht durch Säure, aber doch durch Metallsalze in die violette Form verwandelt, die bei Sauersoffsalzen sofort entsteht. Die violetten Salze sind mutmasslich folgendermassen zu formulieren (A):



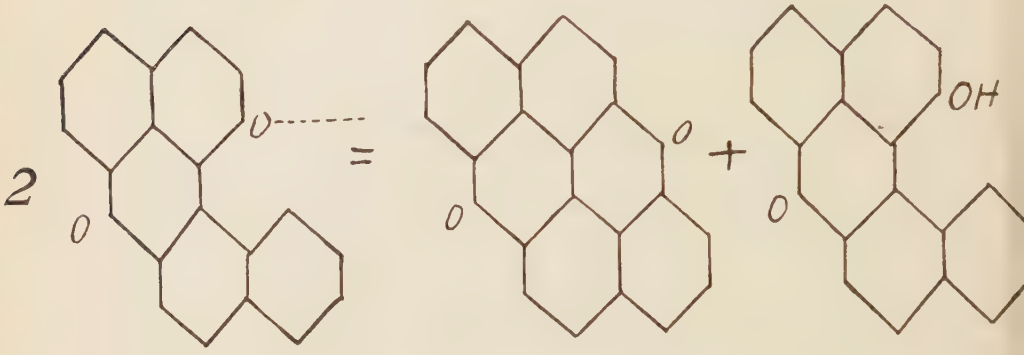
Ihnen entsprechen beim Binaphthylen-dioxyd blaue zweibasische Salze (B), die z. B. durch Addition von Brom oder durch oxydierende Mittel in Gegenwart von Sauerstoffsäuren entstehen.

4. Selbstzersetzung des Radikals.

In der Kälte und unter Ausschluss von Licht ist die Selbstzersetzung eine kaum merkliche. Spuren von Säuren, besonders Pikrinsäure, und ebenso Belichtung beschleunigen die Selbstzersetzung ausserordentlich. Lösungen des Radikals in Benzol und Nitrobenzol, die im geschlossenen Molekulargewichtsapparat 14 Stunden unter Lichtausschluss gestanden hatten, zeigten noch dieselbe Einstellung wie vorher. Beim Kochen in Benzollösung tritt selbst unter Lichtausschluss nach einigen Stunden Zersetzung ein, wobei in glatter Reaktion gleiche Teile von Oxybinaphthylen-oxyd und Binaphthylen-dioxyd entstehen. Derselbe Zerfall tritt bei Belichtung mit ganz enormer Geschwindigkeit ein, wie folgender Versuch beweist: 0,2 gr Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd wurden in einem Erlenmeyer-Kolben von 1 l. in 400 ccm Benzol gelöst, der Kolben mit Kohlensäure gefüllt, zugestopft und im Freien unter Umschütteln der Februarsonne ausgesetzt. Die tief violette Lösung war nach 1½ Minuten durch vollständige Zersetzung rein gelb geworden und lieferte beim Aufarbeiten genau gleiche Gewichtsmengen Oxy-binaphthylen-oxyd (0,09 gr) und Binaphthylen-dioxyd (0,092 gr).

Wie sich aus diesen Resultaten ergibt, gehorcht der Zerfall des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds dem von Wieland allgemein für die Selbstzersetzung von Radikalen

aufgestellten Schema[1]): $2\,RH = R + RH_2$. In meinem Falle wird diese Gleichung durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



In seiner starken Empfindlichkeit gegen Säure und Licht erinnert das Radikal sehr an den Dianisylstickstoff von Wieland und Lecher.[2]) Auch Triphenylmethyl ist lichtempfindlich, allerdings lange nicht in dem Masse wie mein Radikal, dagegen sind manche stärker dissoziierende Hexaaryläthane recht lichtbeständig.[3])

5. Verhalten gegen Hydrochinon und andere Reduktionsmittel.

Wie im Vorhergehenden berichtet wurde, habe ich die Entfärbung der violetten Radikallösungen mittels Hydrochinon einerseits dazu benutzt, um den Gehalt des Chinhydrons an Dehydrokörper, andererseits rein empirisch den Reinheitsgrad des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds selbst festzustellen. Die Vorgänge, die sich dabei ab-

[1]) B. 44, 2550 (1911).
[2]) B. 45, 2600 (1912).
[3]) Schlenk und Herzenstein, B. 43, 3544 (1910).

spielen, sind noch nicht näher untersucht. Nur soviel steht fest, dass Oxy-binaphthylen-oxyd neben einem Hydrochinonderivat entsteht. Indessen ist eine andere Tatsache festgestellt, die für die Konstitutionsfrage wichtige Aufschlüsse gibt: nämlich, dass das Hydrochinon je nach den Bedingungen auf zweierlei Weise wirken kann.

1) Es entfärbt ohne Chinonbildung. Das gleiche Verhalten zeigen auch andere Phenole, wie z. B. β-Naphthol und Hydrochinonmonomethyläther, wenn auch weniger prompt als Hydrochinon selbst. Die Reaktion ist noch nicht völlig aufgeklärt, aber möglicherweise handelt es sich um eine Kupplungsreaktion des Radikals. Dass dabei nicht das Hydroxyl als saure Gruppe wirkt, geht daraus hervor, dass z. B. Eisessig, der doch viel stärker sauer ist, zunächst unzersetzt löst.

2) Es entsteht ausserdem Chinon. Die Bildung von Chinon tritt nur unter gewissen Bedingungen ein. Immer erhält man es, wenn man das feste Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd (oder sein Chinhydron) mit der Lösung von Hydrochinon in einem beliebigen Solvens übergiesst. Das Chinon verflüchtigt sich beim Kochen der Substanz in wässriger Hydrochinonlösung mit den Wasserdämpfen und ist durch den stechenden Geruch nachweisbar. Im indifferenten Mittel lässt sich die schon in der Kälte eintretende Chinonbildung mittels Dimethylanilin nachweisen;[1]) schon bei Spuren von Chinon tritt dann eine violettrote Färbung ein. Ganz anders als der feste Körper selbst verhält sich seine Lösung in einem indifferenten Mittel gegenüber Hydrochinon. Dabei hängt

[1]) Von der zu prüfenden Lösung giesst man z. B. 0.2 ccm in 5 ccm möglichst farbloses Dimethylanilin. Enthält die so entstehende Lösung 0.1 mgr. Chinon, so ist die Färbung noch deutlich zu beobachten.

es vom Lösungsmittel ab, ob Chinonbildung eintritt oder nicht. Bei Zimmertemperatur entsteht dann in den meisten Lösungsmitteln kein Chinon, nur Chloroform und Eisessig machen eine Ausnahme Die heisse, sowie die kalte feuchte Benzollösung liefert gleichfalls etwas Chinon. In kaltem trockenen Benzol, auch in konzentrierten Lösungen, die hauptsächlich undissoziierte Substanz enthalten, lässt sich keine Chinonbildung nachweisen. Dampft man aber die scharf getrocknete Benzollösung im Vakuum ein, so gibt der Rückstand beim Übergiessen mit Benzol-Hydrochinon wieder Chinon. Dass das Peroxyd des Ketomethyls hierbei keine Rolle spielt, ist dadurch bewiesen, dass es in der Kälte Hydrochinon nicht zu Chinon zu oxydieren vermag.

Mit der alleinigen Annahme eines α-Ketomethyls ist die Chinonbildung nicht gut zu erklären. Besser gelingt dies durch Einführung der Hypothese, dass das feste Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd eine reaktionsfähige Sauerstoffbindung enthält, wie sie in der Peroxyd- (VI) oder Chinoläther-Formel (VIII) enthalten ist. Wenn eine Verbindung dieser Formeln beim Auflösen in Radikale gespalten wird, so tritt ein aromatisches Radikal mit einwertigem Sauerstoff, ein „Aroxyl" auf, das starke Oxydationswirkungen äussern und Hydrochinon zu Chinon oxydieren kann, in den meisten Fällen sich aber sofort in das α-Ketomethyl umlagert. Will man aus diesen Lösungen das Äthan abscheiden, so erhält man wieder das in fester Form stabile Ausgangsmaterial.

Die Auffassung des festen Dehydrokörpers als Äthan vermag auch nicht genügend sein Verhalten gegen Hydrosulfit in 5-prozentiger Natronlauge zu erklären. Denn schon in der Kälte geht die Verbindung grösstenteils als

Oxy-binaphthylen-oxyd in Lösung, sehr rasch und vollkommen beim Erwärmen, während die Lauge allein ohne Wirkung ist. Durch diese Tatsachen gewinnt die Annahme eines „Aroxyls“ eine neue Stütze.

Fast sämtliche gewöhnliche Reduktionsmittel (Wasserstoffsuperoxyd in Äther macht eine Ausnahme) reduzieren die Lösung des Radikals zu Oxy-binaphthylen-oxyd; dieses entsteht auch auf Zusatz von Jodkalium mit einer Spur Essigsäure, während das Kaliumsalz des Oxy-oxyds beim Kochen der violetten Lösung mit Kalium gebildet wird.

Mit reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen reagiert das Radikal äusserst prompt. Triphenylmethyl, Pinen und Cyklopentadiën werden sofort addiert unter Entfärbung der Lösung; die Reaktionsprodukte wurden bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die Einwirkung von Stickoxyd auf das Radikal wurde näher verfolgt. Dabei kam ich zu folgenden Beobachtungen: In Chloroform reagiert das Radikal nicht merklich mit Stickoxyd, während in Benzol oder Äther augenblicklich Reaktion eintritt. Beim Eindampfen der gelben Lösung bei niederer Temperatur im Vakuum wurde ein rotbrauner Körper erhalten, der Radikal nur spurenweise wieder zurücklieferte. Die gelbe Lösung ist recht unbeständig, sehr wahrscheinlich auch gegen Licht. Das Entstehen einer tertiären Nitroseverbindung, wie beim Triphenylmethyl [1]) war nirgends zu beobachten; dies hätte sich in einer Grünfärbung kund tun müssen, die ich nirgends auch nur vorübergehend feststellen konnte.

Radikale sowohl von der Konstitution des α-Ketomethyls wie von der des Aroxyls waren bisher nicht bekannt. Erst kürzlich haben L. Kalb und J. Bayer beobachtet, dass das farblose Diphenylthioindigweiss beim

[1]) Schlenk und Mair, B. 44, 1169 (1911).

Erhitzen in höhersiedenden Mitteln grüne Lösungen liefert, in denen sie nach der Ähnlichkeit der Reaktionen mit denen unseres Radikals ebenfalls ein α-Ketomethyl annehmen.[1]) Wiewohl die Untersuchungen dieser Forscher noch nicht abgeschlossen sind, so steht doch schon fest, dass auch dieses Radikal die für einen Körper mit dreiwertigem Kohlenstoff so auffällige Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff zeigt, andererseits ebenfalls Oxydationswirkungen gegenüber Hydrochinon äussert. Diphenylthioinweiss wird jedoch selbst beim Kochen mit Hydrosulfit und Natronlauge nicht reduziert.

Schlussbetrachtung.

Durch die Chinhydron-Bildung und die stark oxydierenden Eigenschaften erinnert das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd lebhaft an die Chinone; darum ist es merkwürdig, dass es andererseits Sauerstoff addiert.[2]) Aber die typische Eigenschaft des dreiwertigen Kohlenstoffs ist hier so geschwächt, dass man sie kaum wiedererkennt. Das hier direkt mit der Ketogruppe verbundene dreiwertige Kohlenstoffatom ist das elektronegative Gegenstück zu den elektropositiven, an der Luft verglimmenden Metallketylen,[3]) und zeigt, wie stark der Charakter der freien Kohlenstoff-Valenz durch die benachbarten Atomgruppen beeinflusst wird.

Die im Vorhergehenden berichteten Tatsachen können durch die alleinige Annahme, dass in dem Dehydro-oxy-

[1]) L. Kalb und J. Bayer, B. 46, 3879 (1913).

[2]) Ich habe mich noch durch einen speziellen Schüttelversuch mit einer benzolischen Chinonlösung in Sauerstoffatmosphäre überzeugt, dass Chinon unter diesen Umständen nicht oxydabel ist.

[3]) W. Schlenk und A. Thal, a. a. O.

binaphthylen-oxyd ein Äthan vorliegt, das in α-Ketomethyle dissoziiert, nicht befriedigend erklärt werden. Man muss wenigstens annehmen, dass das Ketomethyl auch in der tautomeren Aroxylform reagieren kann.

Dadurch gewinnt, als Kombination von Ketomethyl und Aroxyl, die Chinoläther-Formel (VIII) für den festen dimolekularen Körper eine grössere Stütze, denn ein Radikal, das amphotere Natur zeigt, sollte sich eigentlich mit Vorliebe unsymmetrisch gegen sich selbst absättigen; wenigstens ist sie aber gleichberechtigt mit der Peroxyd-Formel (VI).

Experimenteller Teil.

I. Oxy-binaphthylen-oxyd.

4 gr aus Benzol umkristallisiertes β-Binaphthol werden in 100 ccm heissem Benzol gelöst und unter Zugabe von geglühtem Natriumsulfat und 4 gr Silberoxyd 15 Minuten lang unter Rückfluss gekocht, wobei die Farbe der Flüssigkeit durch Violettrot in tiefes Braunrot übergeht. Nach dem Filtrieren wird das Benzol am Wasserbad abdestilliert. Den schwarzbraunen, kristallinischen Rückstand verreibt man mit wenig Benzol, saugt ab und trocknet im Vakuum über Natronkalk. Im Mittel aus 6 Versuchen ergab sich eine Ausbeute von 75% der berechneten Menge an dem braunen Chinhydron.

Zur Überführung in das Oxy-binaphthylen-oxyd löst man die Substanz in der nötigen Menge Eisessig, den man auf 50° erwärmt, und gibt unter Einleiten von säurefreiem Kohlendioxyd Zinkstaub hinzu, bis die Lösung vollkommen entfärbt ist. Man kühlt (unter CO_2) ab und filtriert in viel Wasser ein, das ebenfalls unter Kohlensäure steht. Das gelbe Reduktionsprodukt setzt sich nach einigem Umschütteln kristallinisch ab, wird dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Ausbeute 95% der Theorie berechnet auf Chinhydron.

Das so dargestellte Oxy-oxyd enthält meist geringe Mengen (bis zu 4%) Binaphthylen-dioxyd, dessen Bildung auf einer beginnenden Zersetzung des Chinhydrons bei der Auflösung in Eisessig zu beruhen scheint. Zur Reindarstellung des Oxy-binaphthylen-oxyds wurde das Rohprodukt aus 50prozentigem Alkohol umkristallisiert (CO_2-Atmosphäre) und so in prächtigen, citronengelben, vierseitigen, beiderseits abgeschrägten Prismen vom Schmelzpunkt 152° (in CO_2) erhalten.

0.1596 gr, 0.1358 gr Subst. ergaben 0.4950 gr, 0.4210 gr CO_2; 0.0633 gr, 0.0539 gr H_2O.
$C_{20}H_{12}O_2$. Ber.: C. 84.48; H. 4.25.
Gef.: C. 84.59; 84.55. H. 4.44; 4.44.

Petroläther löst in der Hitze ziemlich schwer, Alkohol, Eisessig schon in der Kälte ziemlich leicht, Benzol sehr leicht. Alle Lösungen zeigen grünblaue Fluorescenz, am schönsten die in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst fuchsinrot, bei längerem Stehen wird die Lösung violett. Kalte Natronlauge löst sehr schwer, bei längerem Verreiben mit 20prozentiger Natronlauge verwandelt sich die Substanz in ein gelbbraunes Natriumsalz, das in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist und sich beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung in langen Nadeln abscheidet. Nach erfolgter Extraktion mit Benzol wurde die Substanz analysiert.

0.0482 gr Substanz ergaben 0.0111 gr Na_2SO_4.
$C_{20}H_{11}O_2Na$. Ber.: Na. 7.54.
Gef.: 7.47.

Es liegt also ein Mononatriumsalz vor. Die alkalische Lösung ist etwas luftempfindlich.

Benzoylderivat.

Bei der Benzoylierung der alkalischen Lösung nach Schotten-Baumann wurde ein gelbes Benzoylderivat erhalten, das zuerst aus verdünntem Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde, wobei es in manchmal zerfaserten Prismen vom Schmelzpunkt 172° kristallisiert. Da die Elementaranalyse zur Unterscheidung zwischen Mono- und Dibenzoylderivat ungeeignet ist, haben wir auch eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die das Vorliegen von Dibenzoylkörper ausschliesst.

0.1061 gr, 0.1437 gr Substanz ergaben 0.3235 gr, 0.4373 gr CO_2; 0.0416 gr, 0.545 gr H_2O.

$C_{27}H_{16}O_3$. Ber.: C. 83.48; H. 4.12.
Gef.: C. 83.15, 82.99. H. 4.39, 4.24.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. (K = 50.)

0.1750 bezw. 0.2154 gr Subst.: 23.40 gr bezw. 26.61 gr Benzol.
Depression: 0.104° bezw. 0.110°.
Mol. Gew. Ber.: 388. Gef.: 360 bezw. 368.

Methyläther.

1 gr Oxy-oxyd wurde in die Lösung von 0.15 gr Natrium in 50 gr Methylalkohol gebracht und innerhalb zwei Stunden am Wasserbad 9 gr Jodmethyl zugetropft, bis die Flüssigkeit schliesslich neutral reagierte. Hierauf wurde mit Natronlauge und Wasser versetzt und die erhaltene Fällung mit verdünnter Natronlauge ausgekocht.

Es war die Hauptmenge des Oxy-oxydes unverändert geblieben, der geringe alkaliunlösliche Anteil wurde aus verdünntem Alkohol in citronengelben länglichen Tafeln

vom Schmelzpunkt 144° erhalten und lieferte bei der Mikroanalyse Werte, die auf die Formel des Monomethyläthers stimmen.

6.227 mgr. 6.694 mgr Subst. ergaben 19.465 20.733 mgr CO_2;
2.700, 3 025 mgr H_2O.
$C_{21}H_{14}O_2$. Ber.: C. 84.54; H. 4.73.
Gef.: C. 85.25, 84 47; H. 4.85. 5.05.

Die Behandlung der alkalischen Lösung des Oxy-oxydes mit Dimethylsulfat lieferte überhaupt keinen Methyläther.

Methyläther sowie Benzoylderivat sind im indifferenten Mittel gegen Permanganat längere Zeit beständig, ebenso Binaphthyhlen-dioxyd.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

0.5 gr Oxy-oxyd wurden mit 1.2 gr Phosphorpentachlorid im Ölbad ½ Stunde auf 170°, dann noch ¼ Stunde auf 200° erhitzt, vorsichtig mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und abgesaugt. Der entstandene gelbe Körper ist in Natronlauge unlöslich, ziemlich schwer löslich in Benzol und Alkohol; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich zuerst schwach rotviolett, später wird die Farbe rein blau. Die Substanz erinnert durch die äusserst intensive, grüne, Fluorescenz an das Binaphthylen-dioxyd. Nach ihren Eigenschaften und den Analysenresultaten einer aus Xylol umkristallisierten Probe zu urteilen, liegt wohl ein Gemisch von Tetra- und Pentachlor-binaphthylen-dioxyd vor. Der Schmelzpunkt war im Schwefelsäurebad nicht zu erhalten.

II. Chinhydron.

($C_{40}H_{22}O_4 + 3\ C_{20}H_{12}O_2$.)

Das bei der Oxydation von β-Binaphthol (s. oben) erhaltene schwarzbraune Rohprodukt wird in prächtig ausgebildeten, schwarzbraunen, metallglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 161° erhalten, wenn man nicht, wie oben angegeben, das Benzol vollständig abdestilliert, sondern nur auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eindampft.

0.2090, 0.1733, 0.1540 gr Subst. ergaben: 0.6462;
0.5360, 0.4764 gr CO_2; 0.0793, 0.0656, 0.0578 gr H_2O.
$C_{40}H_{22}O_4 + 3\ C_{20}H_{12}O_2$. Ber: C. 84.60; H. 4.12.
Gef.: C 84.32, 84.35, 84.37; H. 4.24, 4.23, 4.20.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol (K 70.)

0.1376 gr Subst.: 30.85 gr Nitrobenzol; Depression: 0.087°.
0.1478 gr Subst.: 21.10 gr Nitrobenzol; Depression: 0.147°.
Mol. Gew. Ber. für Zerfall in 4 Moleküle: 354.5.
Gef.: 359, 333.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin (K 68.5) zeigt eine allmähliche Zersetzung des im Chinhydron enthaltenen Dehydrokörpers in Oxy-oxyd und Dioxyd an. 0.1359 gr Subst. gaben in 26.75 gr Naphthalin folgende Depressionen: nach 5 Minuten (I) 0.107°; nach 20 Minuten (II) 0.120°; nach 45 Minuten (III) 0.126°, wobei die Konstanz erreicht war.

Mol. Gew. Ber. für 4 Mol. (1 Dehydrokörper + 3 Oxy-oxyd): 354.5
„ „ „ „ 5 „ (zersetzte Lösung): 283.6.
Mol. Gew. Gef. I. 325, II. 290, III. 276.

Das Chinhydron ist leicht löslich in Nitrobenzol, Chloroform, Pyridin, etwas schwerer in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst rot-

violett. Die Benzollösung wird beim Erhitzen intensiv granatrot, beim Abkühlen in Eis hellbraun. Bei der Reduktion entsteht aus dem Chinhydron mit den verschiedensten Mitteln das oben beschriebene Oxy-binaphthylenoxyd. Beim Verreiben mit alkoholischem Kali tritt sofortige Zersetzung ein; neben dem Oxy-oxyd bildet sich auch etwas Binaphthylen-dioxyd. Hydrosulfit und Natronlauge erzeugen Oxy-oxyd.

Titrationen.

1. Mit $^1/_{10}$ n. Hydrochinon in Äther.

Hydrochinonlösung entfällt die Benzollösung des Chinhydrons äusserst prompt, so dass die Titration möglich ist. Verschiedene Substanzproben gaben immer gut übereinstimmende Werte:

0.0848 gr, 0.1338 gr, 0.1056 gr, 0.0913 gr Subst. verbrauchten
0.0070 gr, 0.0103 gr, 0.0086 gr, 0.0074 gr Hydrochinon.
Ber.: 0.0066 gr, 0 0104 gr, 0.0082 gr, 0.0071 gr. Hydrochinon

für obenstehende Formel, wenn man annimmt, daß ein Molekül Chinhydron 1 Molekül Hydrochinon verbraucht. Die Titrationen wurden in stark verdünnter Lösung in Erlenmeyer-Kolben von 1 $^1/_2$ l ausgeführt, die seitlich durch schwarzes Papier gegen Licht geschützt waren und etwa 2 cm über dem weissen Untergrund gehalten wurden. Man titriert auf reines Grüngelb unter steter Verwendung einer übertitrierten Vergleichslösung. Unreine Präparate lassen sich nur bis Bräunlichgelb titrieren.

2. Mit Äther-Salzsäure. (1 ccm 0.0036 gr H Cl.)

Auch Äther-Salzsäure entfärbt die Chinhydronlösung; die hier erhaltenen Titrationswerte waren aber viel schwankender; als Maximalwert (s. unten) wurde der Verbrauch von 1 H Cl auf Chinhydron festgestellt. Bei den ersten zwei Versuchen wurde das Chinhydron in Benzol, beim dritten in Nitrobenzol gelöst.

0.3432 gr, 0.1946 gr, 0.1886 gr. Subst. verbrauchten
0.0084 gr. 0.0051 gr, 0.0047 gr. H Cl.
Ber.: 0.0088 gr, 0.0050 gr, 0.0048 gr H Cl. (Für 1 : 1).

Versetzt man die titrierte Lösung sofort mit Pyridin, so kehrt die rotbraune Farbe wieder, aber bei nochmaliger Titration mit Hydrochinon zeigt sich, dass nur 30—40% des Dehydrokörpers regeneriert werden. Die mit Äther-Salzsäure entfärbte Chinhydronlösung gibt beim Abdunsten im Vakuum einen bräunlichen, chlorfreien Rückstand. (Gemisch aus Oxy-oxyd, Chinhydron und Dioxyd.)

III. Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

Darstellung: 3 gr Oxy-binaphthylen-oxyd werden mit 25 ccm 20-prozentiger Natronlauge in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierzu lässt man unter Umschwenken im Scheidetrichter die berechnete Menge (3.5 gr) Ferricyankalium — in 40 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt — zulaufen. Darauf nimmt man die violette Fällung mit 500 ccm Äther auf, trocknet die Ätherlösung eine Stunde mit viel Chlorcalcium und engt auf dem Wasserbad bis zur eben beginnenden Kristallisation ein. Beim Abkühlen in Kältemischung erhält man etwa 0.3 gr braungelber Prismen vom Schmelzpunkt 149°.

Durch weiteres Einengen der Mutterlauge lässt sich noch eine zweite Kristallisation (0.5) gr erhalten, die jedoch nach dem Resultat der Titration weniger rein ist. Will man von vornherein nicht auf Analysensubstanz hinarbeiten, so lassen sich durch Konzentration der Ätherlösung auf 40 ccm 0.9 gr (d. i. 30% der Theorie) an Dehydrokörper (Schm. 151°) gewinnen, der jedoch in diesem Falle nach der Titration nur 90prozentig ist. Ein Teil des oben erwähnten, violetten Niederschlags geht nicht in den Äther, sondern wird direkt in den gelben Dehydrokörper verwandelt (ca. 1 gr eines 70—80prozentigen Präparats). Löst man vor Zugabe des Ferricyankaliums in der alkalischen Flüssigkeit einige ccm Äther oder Pyridin, so erhält man überhaupt keine violette, sondern sofort eine gelbe Fällung.

Bei der Darstellung des Dehydrokörpers sowie beim Experimentieren mit seinen Lösungen ist stets auf sorgfältigen Ausschluss des Lichtes zu achten.

Analysen.

Sowohl das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd sowie das Binaphthylen-dioxyd sind schwer verbrennlich, so dass man leicht um 1 —2% zu niedrige Kohlenstoffwerte erhält. Brauchbare Resultate erhielten wir erst, als wir die Substanz im Platinschiffchen mit nachgeschaltetem Platinkontaktstern im Sauerstoffstrom verbrannten. Vor der Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum (1 mm) getrocknet.

0.1060 gr, 0.1101 gr, 0.1088 gr Subst. ergaben:
0.3278 gr, 0.3406 gr, 0.3364 gr. CO_2 u 0.0424 gr, 0 0417 gr, 0.0422 gr H_2O.

$C_{40}H_{22}O_4$. Ber.: C. 84.78; H. 3.92.
Gef.: C. 84.34, 84.37, 84.33; H. 4.47, 4.24 4.34.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol (K = 50).

1. Direkte Methode: 0.0662 gr Dehydrokörper gaben in 19.2 gr Benzol eine Depression von 0.042°.

2. Dehydro-indigo-Methode: 0.1129 gr Oxy-binaphthylen-oxyd – 15.8 gr Benzol — Depression vor Zugabe von 0.0517 gr Dehydro-indigo 0.122° (entsprechend einem Molekulargewicht von 293.5 statt 284). Nachher Depression 0.073°.

$C_{40}H_{22}O_4$ Mol. Gew. Ber.: 566. Gef.: I. 410; II. 488.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol (K = 70).

1. Direkte Methode: 0.1016 gr bezw. 0.1016 gr Dehydrokörper — 25.8 gr bezw. 39.23 gr Nitrobenzol — Depression 0.059° bezw. 0.048°.

2. Dehydro-indigo-Methode: 0.1127 gr Oxy-binaphthylen-oxyd — 23.8 Nitrobenzol. — Depression 0.115° vor Zugabe von 0.0516 gr Dehydro-indigo (entsprechend einem Molekulargewicht von 282 statt 284). Nachher Depression 0.074°.

$C_{40}H_{22}O_4$. Mol. Gew. Ber.: 566. Gef.: 1) 467 bez. 378; 2) 466.

Bei den Darstellungen von Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd im Molekulargewichts-Apparat wurden äquimolekulare Mengen von Oxy-binaphthylen-oxyd und Dehydro-indigo in Pastillenform abgewogen. Sowohl die Benzollösung wie die Nitrobenzollösung änderten bei mehrstündigem Stehen ihre Einstellung nicht. Beim einstündigen Erwärmen der Nitrobenzollösung am Wasserbade trat Zersetzung ein; die nun gemessene Vergrösserung der Depression von 0.074° auf 0.122° zeigt die Bildung gleicher Teile Oxy-oxyd und Dioxyd an (gefunden 271 statt 283). Alle Messungen fanden unter möglichstem Ausschluss von Licht statt.

Titrationen mit Hydrochinon.

Die nach der Elementaranalyse reinste Substanz, von der die Analyse Nr. 2 stammt, lieferte auch die besten Titrationswerte:

0.0798 gr Substanz brauchten 13.69 ccm $^1/_{100}$ n-Hydrochinon-Ätherlösung 0.0151 gr Hydrochinon, entsprechend 97.4 % der Theorie. Eine zweite Titration lieferte denselben Wert.

Substanzproben, die bei der Elementaranalyse um 0.8 % zu wenig Kohlenstoff geliefert hatten, gaben bei der Titration ebenfalls niedrigere Werte; 0.0860 gr Substanz verbrauchten 14.09 ccm $^1/_{100}$ n-Hydrochinon 0.0155 gr Hydrochinon, entsprechend 92.3 % der Theorie; besondere Versuche zeigten, dass in verdünnter (I) oder konzentrierter (II) Benzollösung, sowie in feuchtem Benzol (III) das Resultat der Titration das gleiche bleibt.

0.1188 gr (I),	0.0852 gr (II),	0.0876 gr (III)	Subst. verbrauchten
19.22 ccm „	13.63 ccm „	14.02 ccm „	$^1/_{100}$ n-Hydrochinon entspr.
0.0211 gr „	0.0150 gr „	0.0154 gr „	Hydrochinon oder
90.6 % „	90 % „	90 % „	der Theorie.

Beschreibung.

Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd löst sich in heissem Ligroin sehr schwer mit rötlich-gelber Farbe; Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aceton lösen schon in der Kälte leicht mit roter Farbe, heiss unter starker Farbvertiefung blaurot. Chloroform löst schon in der Kälte spielend mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure, Ameisensäure, Überchlorsäure oder Trichloressigsäure lösen den Dehydrokörper für sich oder im trockenen, indifferenten Mittel blauviolett unter Zersetzung, in feuchtem Benzol

oder Aether tritt nur Entfärbung zu hellgelb ein. Äther-Salzsäure, sowie trockene Bromlösung in Benzol oder Chlor in Schwefelkohlenstoff entfärben ebenfalls, auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Zinntetrachlorid zu diesen Lösungen fallen braun-violette Niederchläge aus.

Selbstzersetzung in kochendem Benzol.

1 gr Dehydrokörper wurde in 400 ccm Benzol gelöst und am Rückflusskühler unter Lichtausschluss 4 Stunden gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen und mit Wasser gefällt. Nach dem Wegkochen des Acetons wurde durch Erwärmen mit Hydrosulfit und Natronlauge der Oxykörper gelöst und aus dem Filtrat vom Dioxyd mit Kohlensäure gefällt. Sowohl vom Oxykörper wie vom Dioxyd wurden 0.49 gr isoliert.

Verhalten gegen Sauerstoff.

0.2 gr Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd wurden in 120 ccm Benzol gelöst und 2 Stunden in Sauerstoff-Atmosphäre an der Maschine geschüttelt. Es trat gleich zu Anfang die Abscheidung eines hell ockergelben mikroskristallinischen Niederschlags ein, der sich beim Abdampfen des Benzols im Vakuum noch vermehrte. Nachdem die Lösung auf den vierten Teil ihres Volumens konzentriert war, wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Der Körper schmilzt beim Eintauchen in ein 116° warmes Bad unter Sauerstoffentwicklung, ist in den üblichen Solvenzien schwer löslich und lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf den Gehalt an einem sauerstoffreicheren Umwandlungsprodukt hindeuten:

0.1498 gr, 0.1942 gr Subst. ergaben 0.4331 gr, 0.5606 gr CO_2, 0.0524 gr, 0.0680 gr H_2O.

$C_{40}H_{22}O_6$. Ber.: C 80.25; H. 3.70.
Gef.: D 78.85, 78.73; H 3.91, 3.92.

Diese Analysen waren noch ohne Platinkontakt ausgeführt worden.

Schmelzversuch.

0.5044 gr Substanz wurden in einem weiten Reagensglas unter Durchleiten von Kohlensäure in ein Bad von 120—130° gebracht und das entwickelte Gas (3.6 ccm) in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Bei der Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung zeigte sich, dass 3.1 ccm davon Sauerstoff waren. (18°, 722 mm). Es sind also 0.776% Sauerstoff abgegeben worden, während sich für O_2 5.3% berechnen.

Colorimetrische Versuche.

Die nachfolgenden Versuche wurden im Piccard'schen Colorimeter ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Piccard für die liebenswürdige Überlassung des Apparates und manchen nützlichen Rat meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Bei diesen Versuchen wurden anfangs gleiche Mengen Lösung des Dehydrokörpers in beide Gefässe gegeben. Die Einstellung des linken Rohres wurde konstant gehalten, in das rechte wurde nach und nach mehr Lösungsmittel gegeben und auf Farbengleichheit eingestellt. Der Eintritt der totalen Dissoziation wird daran erkannt, dass bei Verdopplung des Volumens zur Erreichung gleicher Farbtiefe auch die dop-

pelte Schichtdicke erforderlich ist. Auch bei diesen Versuchen wurde der Lichtzutritt aufs Nötigste beschränkt, der untere Teil des Zimmerfensters und die Glasgefässe des Colorimeters waren mit schwarzen Tüchern verhängt. Um bei den colorimetrischen Versuchen die gelbe Farbe der dimolekularen Verbindung auszuschalten und bei konzentrierten und verdünnten Lösungen nur die violette Radikalfarbe vergleichen zu können, wurde durch eine Gelbscheibe beobachtet. Die Genauigkeit der Einstellungen ist $\pm$ 0.1.

1. Lösungsmittel: Benzol 0.0591 gr Substanz wurden in 250 ccm gelöst und davon je 100 ccm (= 23.64 mgr) in beide Gefässe gefüllt. Die Anfangseinstellung links und rechts war hier wie bei den folgenden Versuchen bei Teilstrich 2. Bei Vermehrung des Volumens im rechten Colorimeterrohr wurden folgende Schichtdicken abgelesen:

1. a) Benzol:.

	Volumen	Teilstrich
13.64 mgr Substanz in	100	2
	200	2.9
	300	3.9
	400	5
	600	7.4

1. b) Benzol:

	Volumen	Teilstrich
11.36 mgr Substanz in	50	2
	100	2.7
	200	4.3
	400	7.3
	800	13.9

3. Chloroform:

	Volumen	Teilstrich
17.61 mgr Substanz in	30	0.5
	60	1
	120	2

4. Xylol:

	Volumen	Teilstrich
11.27 mgr Substanz in	50	2
	100	3
	200	4.8
	400	8.25
	800	16

5. Äther.

Wegen der geringen Löslichkeit des Dehydrokörpers in Äther wurden 0.0517 gr Substanz mit 150 ccm absolutem Äther eine Viertelstunde lang geschüttelt, darauf filtriert und durch Zurückwiegen des Ungelösten die Menge der gelösten Substanz (0.0251 gr) bestimmt. Bei der Untersuchung der hellen rotbraunen Lösung im Colorimeter kam ich zu folgenden Resultaten:

	Volumen	Teilstrich
8.87 mgr Substanz in	50	4
	100	5.6
	200	9.7
	400	17.8
	600	26.5
	800	35.8

In Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol war die genaue Untersuchung wegen schneller Zersetzung nicht möglich; besonders in letzterem ist die Dissoziation eine starke.

IV. Binaphthylen-dioxyd.[1])

Bei der Oxydation des β-Binaphthols, Oxy-binaphthylen-oxyds und des Dehydrokörpers mit Silberoxyd im indifferenten Mittel entsteht immer als Endprodukt der Oxydation Binaphthylen-dioxyd. Am bequemsten kocht man 2 gr β-Binaphthol in 100 ccm Benzol ¾ Stunden mit 4 gr Silberoxyd, filtriert und verdampft das Benzol am Wasserbad. Der Rückstand wird aus der Chloroformlösung durch Einengen in derben Prismen kristallisiert erhalten und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 242°. (Bünzly und Decker 245°.)

0.1056 gr Substanz ergaben 0.3286 gr CO_2, 0.0334 gr H_2O.
$C_{20}H_{10}O_2$. Ber.: C. 85.11; H. 3.57.
Gef.: C. 84.87; H. 3.54.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin (K = 68.5).

0.0873 gr Subst.: 22.5 gr Naphthalin; Depression 0.092°.
$C_{20}H_{10}O_2$. Mol. Gew. Ber.: 282. Gef.: 289.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit den Angaben Bünzlys und Deckers überein, besonders soweit die enorme Beständigkeit gegen Reduktionsmittel in Frage kommt. Die Substanz bleibt auch bei mehrstündigem Kochen in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure vollständig unverändert. Die Lösungen fluorescieren intensiv blaugrün. (Nach Bünzly und Decker blau.)

Eisessig löst auch in der Hitze schwer, dagegen Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht. (Bünzly und Decker: sehr schwer.) Die Schwefelkohlenstoff-Lösung kann durch Äther gefällt werden. Konzentrierte Schwefelsäure löst anfänglich rotviolett, die Farbe geht jedoch

[1]) Vergl. Bünzly und Decker, a. a. o.

schnell in Kornblumenblau über; beim Verdünnen mit Wasser zeigt sich das auch von Bünzly und Decker beobachtete umgekehrte Farbenspiel. Die Eisessiglösung des Dioxyds wird mit Überchlorsäure und Persulfat blauviolett und zeigt dann 3 Absorptionsbanden: eine auch bei sehr grosser Verdünnung sehr scharfe im Grün (520 bis 525 μμ), eine verwaschene im Gelb (560 – 585 μμ) und eine deutlichere im Rot (650—660 μμ). Die blauviolette Lösung enthält wohl ein doppeltchinoides Oxoniumsalz und wird von Reduktionsmitteln sofort entfärbt.

Curriculum vitæ.

Ich, Fritz Frankfurter, wurde am 16. Juli 1890 zu Frankfurt a. Main als Sohn des Kaufmanns Berthold Frankfurter geboren.

Meine Vorbildung erhielt ich an der Klinger-Oberrealschule zu Frankfurt a. M. Ostern 1909 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt, wo ich nach vier Semestern das Verbandsexamen ablegte. Ostern 1911 setzte ich meine Studien an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München fort und begann nach bestandenem Doktorandum im Juli 1912 meine Doktorarbeit.